

L21 ANSWER 1 OF 4 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

AN 1987:408501 CAPLUS

DN 107:8501

ED Entered STN: 11 Jul 1987

TI Artificial leather

IN Kato, Hiroyasu; Yagi, Kenkichi

PA Toray Industries, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM D06N003-00

ICS D04H001-46

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 62015389	A2	19870123	JP 1986-175744	19860728 <--
	JP 01049832	B4	19891026		
PRAI	JP 1986-175744		19860728		

AB Leather substitutes prepared by treating microfiber sheets with high-speed jets to form fibers or fiber bundles interlaced to a distance of <20 μ and coating with resins have soft hand, smooth surface, and good flex, fatigue, and scratch resistance. A nonwoven fabric (405 g/m², bulk d. 0.20) containing 60 parts 20:80 2-ethylhexyl acrylate-styrene copolymer (I) and 60 parts nylon 6 microfibers (16 fibers/filament of 4.0 denier) was treated with a jet of H₂O at 100 kg/cm² from 0.1-mm nozzles 6 mm apart, dipped in a DMF solution of polyurethane [from poly(ethylene adipate), poly(butylene adipate), MDI, and ethylene glycol], coagulated in water, and extracted with H₂O at 80° to remove DMF and with C₂HCl₃ to remove I to give a leather substitute with good flexibility, shear strength, and scratch resistance.

ST leather substitute manuf; nylon fabric nonwoven leather substitute; polyester polyurethane leather substitute; microfiber nonwoven leather substitute; acrylate copolymer leather substitute; styrene copolymer leather substitute

IT Polyamide fibers, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(micro-, nonwoven, polyurethane-coated, for leather substitutes)

IT Leather substitutes

(polyurethane-coated nonwoven microfibers, with soft hand)

IT Urethane polymers, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(polyester-, nonwoven microfibers coated by, for leather substitutes)

IT 25153-46-2.

RL: USES (Uses)

(in leather substitute manufacture)

IT 27083-55-2

RL: USES (Uses)

(nonwoven microfibers coated by, for leather substitutes)

RN 25153-46-2

RN 27083-55-2

L21 ANSWER 2 OF 4 WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1989-180714 [25] WPIDS

TI Cladded bar or rod production - by tightly attaching core inside cylindrical outer shell material, sealing both edges at gap by welding and rolling
NoAbstract Dwg 0/7.

DC M21 P51

PA (SUMQ) SUMITOMO METAL IND LTD

CYC 1

PI JP 01104401 A 19890421 (198925)*

5p

JP 62015389 A 19870123 (198709) <--
 JP 2504118 B2 19960505 (199627) 6p B21B001-16
 ADT JP 01104401 A JP 1988-110941 19880507; JP 62015389 A JP 1987-175744
 ; JP 2504118 B2 JP 1988-110941 19880507
 FDT JP 2504118 B2 Previous Publ. JP 01104401
 PRAI JP 1988-110941 19880507; JP 1987-175744 19870714; JP 1986-175744
 19820329; JP 1982-51119 19820331; JP 1982-74582 19820506
 IC B21B001-16
 ICM B21B001-16
 ICS B23K020-00; B23K020-04
 FS CPI GMPI
 FA NOAB
 MC CPI: M21-H

L21 ANSWER 3 OF 4 WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1983-784342 [41] WPIDS
 DNC C1983-097605
 TI Leather-like nonwoven fabric of ultrafine filaments - formed by dissolving
 matrix component of bi component fibres.
 DC A82 F08
 IN KATO, H; YAGI, K
 PA (TORA) TORAY IND INC
 CYC 14
 PI EP 90397 A 19831005 (198341)* EN 51p
 R: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE
 JP 58169557 A 19831006 (198346)
 US 4476186 A 19841009 (198443)
 CA 1207996 A 19860723 (198634)
 US 4612228 A 19860916 (198640)
 JP 58191280 A 19831108 (198706)
 JP 62002075 B 19870117 (198706)
 JP 62015389 A 19870123 (198709) <--
 JP 63019621 B 19880423 (198820)
 JP 01049832 B 19891026 (198947)
 EP 90397 B 19900124 (199004) EN
 R: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE
 DE 3381143 G 19900301 (199010)
 ADT EP 90397 A EP 1983-103068 19830328; JP 58169557 A JP 1982-74582 19820506;
 US 4476186 A US 1983-479970 19830329; US 4612228 A US 1984-602270
 19840423; JP 58191280 A JP 1986-175744 19820329; JP 62002075 B JP
 1982-51119 19820331; JP 62015389 A JP 1987-175744
 PRAI JP 1982-51119 19820331; JP 1982-74582 19820506; JP 1986-175744
 19820329
 REP A3...8624; FR 2410076; GB 1573139; GB 2047291; No-SR.Pub; US 4145468; US
 4146663; FR 2140076
 IC B32B027-00; D04H001-42; D06N003-00
 AB EP 90397 A UPAB: 19930925
 Nonwoven fabric is characterised by having portions (A) comprised of
 entangled bundles of ultrafine fibres of size less than 0.5 microns and
 portions (B) comprised of entangled individual ultrafine fibres and fine
 bundles of ultrafine fibres both branching from the bundles of the first
 portion (A). The portions are non-uniformly distributed in layers in the
 direction of fabric thickness and have diffuse boundaries. The portion (B)
 constitutes one or both surface layers of the fabric.
 The ultrafine fibres are formed from multilayered bicomponent fibres,
 chrysanthemum-like cross-section bicomponent fibres, mixed spun
 multicomponent fibres, and islands-in-a-sea type fibres, the components
 being nylons, PET, other terephthalates, PE, PP, PU, acrylics, and vinyl
 polymers or combinations of them. The fabric is produced by forming a
 fibre entangled sheet of suitable bicomponent fibres, one polymer
 component serving as a binder for fibrils of the other, dissolving the
 binder component in a selective solvent, and applying high speed fluid jet
 streams to branch and entangle the fibres.
 Fabric has high flexibility, retains its shape, and has partic. good

shape retention when wet. It is suitable for cloths, towels, filters, synthetic leather substrates, etc. The grained sheet derivative makes an ideal synthetic leather for shoes, etc. having good flexibility, suppleness, fatigue resistance, feel, and scratch and scuff resistance.

0/4

FS CPI

FA AB

MC CPI: A05-G01E1; A05-H01; A05-H03; A11-C05A; A12-B02; A12-B02A; A12-S05B; A12-S05G; F02-C01; F02-C02; F04-B01; F04-B01A

L21 ANSWER 4 OF 4 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

AN 1987-015389 JAPIO

TI PRODUCTION OF LEATHER-LIKE SHEET MATERIAL

IN KATO HIROYASU; YAGI KENKICHI

PA TORAY IND INC

PI JP 62015389 A 19870123 Showa

AI JP 1986-175744 (JP61175744 Showa) 19860728

PRAI JP 1986-175744 19860728

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1987

IC ICM D06N003-00

ICS D04H001-46

AB PURPOSE: To obtain a leather-like sheet having improve flexural resistance, rubbing resistance, shear fatigue resistance and scratch resistance, by bringing a high-speed fluid flow into contact with a fiber sheet containing extremely thin fiber-forming type fiber at least on the surface layer part, applying a resin to the surface layer part and solidifying it.

CONSTITUTION: Fiber having a cross section wherein plural extremely fine fibers (preferably ≤ 0.2 denier, especially preferably ≤ 0.05 denier) are bonded with another component existing among the fiber is used at least on the surface layer part to form a fiber sheet. A high-speed fluid flow (columnar or curtain flow) is brought into contact with the sheet, the fiber is provided with branching and interlacement to form a fiber structure having $\leq 200\mu$, preferably $\leq 100\mu$; distance of fiber interlacement of the extremely fine fiber and/or its bundle, then a resin (preferably polyurethane resin) is applied to the surface layer part of the structure, the resin is coagulated or solidified and a silver face layer comprising a composite material of the extremely thin fiber and/or its bundle and a resin existing in the void part is formed at least one side.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

=>

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-15389

⑤ Int. Cl.⁴D 06 N 3/00
D 04 H 1/46

識別記号

D A A

庁内整理番号

7365-4F
A-7038-4L

④ 公開 昭和62年(1987)1月23日

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 皮革様シート物の製造方法

⑭ 特 願 昭61-175744

⑮ 出 願 昭57(1982)5月6日

⑯ 特 願 昭57-74582の分割

⑰ 発 明 者 加 藤 博 恭 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑱ 発 明 者 八 木 健 吉 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

皮革様シート物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも下記①～③の工程を順次行なうことを特徴とする皮革様シート物の製造方法。

① 複数の極細繊維が他成分により介在的に結合された横断面を有する極細繊維形成型繊維を少なくとも表層部に用いて繊維シートを形成する工程。

② 該繊維シートに高速流体流を接触させて繊維に枝分れと交絡を付与して極細繊維および/またはその束の繊維交絡点間距離が200ミクロン以下の繊維構造体を形成する工程。

③ 該繊維構造体の表層部に樹脂を付与し、凝固または固化せしめて繊維と樹脂の複合体からなる銀面層を少なくとも片面に形成する工程。

(2) 極細繊維形成型繊維が少なくとも1成分を溶解除去したとき0.2デニール以下の極細繊維

となる多成分繊維である特許請求の範囲第(1)項に記載の皮革様シート物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、緻密に交絡した極細繊維およびその束と樹脂とからなる銀面を有する皮革様シート物の製造方法に関する。

従来の人工皮革の銀面層は、ポリウレタンエラストマーなどの樹脂からなる多孔質あるいは非多孔質の層、または、多孔質の層と非多孔質の層を積層して一体化した層などから形成されている。しかし、これらの銀面層を有する人工皮革は全体的な一体感にとぼしく、ゴムの反撥感が強い、擦過傷がつきやすい、表面のツヤが一様で光沢に深みがないなどの欠点を有するものである。また、これらの欠点を改良するため、①樹脂に微粒子など各種充填材を添加して銀面層を形成したもの、②微細繊維束の面配列体と多孔質物質を組み合わせることで銀面層を形成したもの、③表面の毛羽繊維と樹脂とを一体化して銀面を形成したもの、④表面繊維を溶融あるいは溶解して部分的に結合して造

面し銀面層を形成したものが提案されている。

しかしながら①のものは、充填材を添加することにより耐屈曲強度や銀面のツヤが低下するといった問題を有し、②のものは、銀面の繊維構造が微細繊維が束の状態で平面的に配列したものであるため強くもまれたり、せん断応力がくり返しかかった場合、表面が毛羽立ったり、繊維束の配列面にそって剥離が生じ、いわゆる“銀うき”と称される欠点が生じ、これが進行すると表面に亀裂が発生するという問題を有し、また、微細繊維の束にそって表面に微細な凹凸が発生し、外観を悪くするという問題を有するものである。また、③や④のものは、くり返し屈曲されたり、せん断応力がくり返しかかった場合、比較的簡単に表面にヒビ割れや亀裂が発生し外観がさわめて悪化するという問題を有するものである。

本発明者らは、かかる従来の人工皮革の問題点を十分考慮し、前記のような問題がなく、特に耐屈曲性、耐もみ性、耐せん断疲労性、耐傷性の高い皮革様シート物を提供すべくその製造方法に

に緻密に交絡していることを基本としており、この組合せによってはじめてしなやかな風合、なめらかな表面感触を有し、耐屈曲性、耐せん断疲労性、耐もみ性、耐傷性の良好な皮革様シート物を提供とすることが可能となったのである。

本発明に使用される極細繊維には、スーパードローなどの方法で直接製造した極細繊維を用いてもよいが、繊維が細くなると紡糸が不安定になること、加工がむづかしく取扱いにくいことなどから、つぎに述べる極細繊維形成型繊維を用い加工工程中の適当な時期に極細繊維に変成して用いることが好ましい。すなわち、本発明に使用される極細繊維形成型繊維は、たとえば、極細繊維を集束し他成分で接着して1本にした繊維、1成分を他成分間に放射状に介在せしめた菊花状断面の繊維、多層バイタル型繊維、ドーナツ状断面の多層バイメタル型繊維、2成分以上の成分を溶融混合して紡糸した海島繊維、繊維軸方向に連続した極細繊維が多数配列集合し他の成分で結合および／または一部結合され1本の繊維を形成した高分子

ついて鋭意検討し、ついに本発明に到達したものである。すなわち本発明は、次の構成を有する。

(1) 少なくとも下記①～③の工程を順次行なうことを特徴とする皮革様シート物の製造方法。

① 複数の極細繊維が他成分により介在的に結合された横断面を有する極細繊維形成型繊維を少なくとも表層部に用いて繊維シートを形成する工程。

② 該繊維シートに高速流体流を接触させて繊維に枝分れと交絡を付与して極細繊維および／またはその束の繊維交絡点間距離が200ミクロン以下の繊維構造体を形成する工程。

③ 該繊維構造体の表層部に樹脂を付与し、凝固または固化せしめて繊維と樹脂の複合体からなる銀面層を少なくとも片面に形成する工程。

本発明によって得られる皮革様シート物は、その銀面層が、極細繊維およびまたはその束と、その空隙部分に存在する樹脂とからなる複合体であり、かつ該極細繊維および／またはその束が相互

相互配列体繊維などであり、これらの2種以上の繊維を混合あるいは組み合わせて用いてもよい。複数の極細繊維が他成分により介在的に結合および／または一部結合された横断面を有する極細繊維形成型繊維は物理的作用を加えるかあるいは結合成分の除去などにより比較的容易に極細繊維が得られるため好ましく用いられる。また、少なくとも1成分を溶解除去したとき0.2デニール以下好ましくは0.05デニール以下の極細繊維を主体とする繊維の束が得られる多成分からなる極細繊維形成型繊維は、特にしなやかな風合なめらかな表面を有する皮革様シート物が得られるため、さらに好ましく用いられる。また、本発明における極細繊維は繊維形成能を有する高分子物質からなり、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロンなどのポリアミド、ポリエチレテレフタレート、共重合ポリエチレテレフタレート、ポリブチレテレフタレート、共重合ポリブチレテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリ

オレフィン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリルおよびビニル重合体などがあげられる。また、該極細繊維形成型繊維の結合成分あるいは溶解除去成分としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリウレタン、アルカリ溶液に易溶出型の共重合ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコール、共重合ポリビニルアルコール、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンとアクリル酸の高級アルコールエステルとの共重合体などが用いられる。紡糸のしやすさ、溶解除去の容易さの点でポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンとアクリル酸の高級アルコールエステルおよび/またはメタクリル酸の高級アルコールエステルとの共重合体は好ましく用いられる。さらに延伸倍率が高く強度の高い繊維が得られるという点でスチレンとアクリル酸の高級アルコールエステルおよび/またはメタクリル酸の高級アルコールエステルとの共重合体はさらに好ましく用いられる。また、該極細繊維を枝分れしや

すくするという点で、結合成分あるいは溶解除去成分にポリエチレングコールなどの重合体を0.5～30重量%混合して用いることが好ましい。かかる極細繊維形成型繊維の繊維は特に限定されるものではないが、紡糸における安定性、シート形成のしやすさなどから1～10デニールのものが好ましい。

本発明の銀面層における極細繊維は、繊維が0.2デニール以下のものが好ましい。0.2デニールより太い場合は、繊維の剛性が過大で銀面層の柔軟性や表面のしわ形態が損われるばかりでなく、揉みなどにより亀裂が発生しやすく表面に凹凸が発生したりして緻密でしなやかな銀面層の形成がむづかしい。0.2デニール以下好ましくは0.05デニール以下の極細繊維を用いることによって、はじめて繊維どうしの交絡が緻密にでき、平滑性がよくしなやかで、亀裂が発生しにくく手になじみのよい銀面層を有する皮革様シート物が得られる。

本発明の皮革様シート物の銀面層における繊維

構造は極細繊維および/またはその束が相互に緻密に交絡していることが必要である。すなわち繊維の交絡密度が高いということである。繊維の交絡密度を図る一つの方法として、後述する繊維交絡点間距離を測定する方法があるが、銀面層の繊維は、この方法での測定値が200 μ 以下の交絡密度を有していることが必要である。この値が200 μ より大きい構造のもの、たとえば繊維の交絡をニードルパンチだけで行なった絡みの少ない繊維構造のもの、あるいは極細繊維またはその束が単に面配列した構造のもの、あるいはまた極細繊維またはその束が基材表面に毛羽状に密生しこれをねかせて造面した構造のものは、繊維の交絡がほとんどないかまたは少ないため、擦過、揉み、くり返しせん断力などを受けたとき、表面が毛羽立ったり亀裂が発生したりしやすいため好ましくない。こうした欠点をなくするためには、繊維交絡点間距離は200 μ 以下であることが必要である。100 μ 以下の場合はより好ましい結果が得られる。

ここで、繊維交絡点間距離とは、つぎの方法で求めた値のことであり、繊維の交絡の緻密さを示す一つの尺度として値が小さいほど交絡が緻密であることを示すものである。第1図は銀面層における構成繊維を表面側から観察したときの構成繊維の拡大模式図である。構成繊維を f_1, f_2, f_3, \dots としたそのうちの任意の2本の繊維 f_1, f_2 が交絡する点 a_1 で上になっている繊維 f_2 が他の繊維の下になる形で交差する点までたどっていきその交差した点を a_2 (f_2 と f_3 の交絡点)とする。同様に a_3, a_4, a_5, \dots とする。つぎにこうして求めた交絡点の間の直線水平距離 $a_1 a_2, a_2 a_3, a_3 a_4, a_4 a_5, a_5 a_6, a_6 a_7, a_7 a_8, a_8 a_9, a_9 a_{10}, a_{10} a_{11}, \dots$ を測定し、これら多数の測定値の平均値を求めこれを繊維交絡点間距離とする。

また、銀面層の下層は極細繊維束が主体に交絡しており、銀面層の極細繊維および/またはその束は該下層の極細繊維束が枝分れしてさらに緻密に交絡したものであり、銀面層と該下層では繊維

は実質的に連続しており、かつ該両層の境界は枝分れの程度が連続的に変化した繊維構造のものは、一体感のある風合のシート物が得られ銀面層と下層が剥離することがないことから好ましく用いられる。

ここで、銀面層の極細繊維束の束の太さは全ての束が同じである必要はなく、該下層の束の太さにくらべできるだけ細い(束に含まれる繊維の本数が下層の束にくらべできるだけ少ない)方がシート物の表面に凹凸が発生しにくく好ましい。また、基材に不織布を使用した従来の皮革様シート物は基材が繊維だけからなるものでは外力によって伸びやすく変形が塑性的であるためもとの形にもどりにくく、これを防止することから基材に樹脂が付与されていた。しかし、本発明によって得られる極細繊維および/またはその束が緻密に交絡した繊維構造を有する皮革様シート物は、該下層部に樹脂が付与されてなくても異常に伸びることは少なくシート物の形態保持性が良好である。このことも本発明皮革様シート物の大きな特徴で

ある。もちろん該下層にはポリウレタンエラストマーなどの樹脂が付与されていてもよく、樹脂付量はシート物の使用目的によって異なる。衣料用として用いる場合は繊維の重量に対し0~80部の付量が好ましい。銀面層に用いる樹脂は、たとえば、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、ネオプレン、スチレンブタジエン共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体、ポリアミノ酸、ポリアミノ酸ポリウレタン共重合体、シリコン樹脂などの合成樹脂または天然高分子樹脂、またはこれら樹脂の混合物などである。更に必要によっては可塑剤、充填材、安定剤、顔料、染料、架橋剤等を添加してもよい。ポリウレタン樹脂またはこれに他の樹脂や添加剤を加えたものは、特に柔軟な風合や感触をもち耐屈曲性のよい銀面層が得られるため好ましく用いられる。銀面層の樹脂の付着構造については格別な限定はなく目的によって変わりうるが、衣料用など柔軟性ややわらかな感触が特に要求される場合は、銀面層の表面

に近くなるにつれて樹脂が多く付着した構造のもの、銀面層の最表面のごく薄い層の樹脂付量が特に多く、その他は全く樹脂が付着していないか付着していてもわずかの量であるような構造のもの、あるいは、表面部分の樹脂は非多孔質でそれ以下は多孔質である構造のものなどが好ましい。また、耐傷性の特に高いことが要求される場合は、銀面層の空隙部分にほとんどすきまなく樹脂が充填された構造のものが好ましい。

本発明の皮革様シート物の製造方法としては、まず該極細繊維形成型繊維をたとえば特公昭44-18369号公報に示された紡糸装置で製造し、ステابلにした後カード、クロスラッパを通して、ステابلにした後カード、クロスラッパを通してウェブを形成し、さらにこれにニードルパンチを行ない該極細繊維形成型繊維を交絡させ繊維シートを形成する。または、該極細繊維形成型繊維の紡糸に引き続いて延伸を行ない金網上にランダムに載置し、得られたウェブに前記と同様にニードルパンチを行ない繊維シートを形成する。

あるいは、普通繊維または別の極細繊維形成型繊維からなる不織布、織布、編布に該極細繊維形成型繊維を載置し、からませ不離一体にして繊維シートを形成する。

つぎに、こうして得られた繊維シートに高速流体流を接触させて極細繊維および/またはその束に枝分れさせると同時に緻密に交絡させる。ここでいう流体とは、液体あるいは気体であり、特別な場合は、きわめて微細な固体を含むものであってもよいが、取り扱いやすさ、コスト、流体としての衝突エネルギー量の点から水が最も好ましく用いられる。さらに目的に応じて、該極細繊維形成型繊維の一部成分を溶解可能な種々の有機溶剤あるいは水酸化ナトリウムなどのアルカリまたは酸の水溶液なども使用できる。これらの流体を加圧し、孔径の小さいノズルあるいは間隔のせまいスリットから噴射させ高速の柱状流あるいはカーテン状流とし、繊維シートに接触させ繊維の枝分かれおよび交絡を行なう。液体にかける圧力は、該極細繊維形成型繊維あるいは極細繊維束の枝分

かれのしやすさによって異なり、枝分かれしやすい繊維では、5~70kg/cm²の比較的低压でよいが、枝分かれにくい繊維では、70~300kg/cm²の高圧が必要である。また、接触回数をふやすことにより枝分かれおよび交絡の程度を高めることも可能であり、接触のたびごとに圧力を変化させてもよい。しかる後、使用した該極細繊維形成型繊維を極細化するのに必要とされる場合は、該極細繊維形成型繊維の一部成分を溶解する溶剤で得られた繊維シートを処理し該一部成分を溶解除去する。また、必要に応じてポリウレタンエラストマーなどのバインダー樹脂の溶液又は分散溶液を含浸し湿式又は乾式によって凝固させる。ここで、高速流体流で処理する前に該一成分を溶解除去してもよく、この場合は、該一部成分の溶解除去によって繊維シートの該極細繊維形成型繊維が極細繊維の束に変成されているため、低い流体圧で容易にしかも高度に枝分かれおよび交絡させることができることから好ましい方法である。また、該一部成分の溶解除去の工程の前と後で高速

流体流の処理を行なってもよい。また、バインダー樹脂を付与する工程は、前記のほかに、高速流体流の処理工程と該繊維の一部成分の溶解除去工程の間にもってこることが可能で、この場合は、該一部成分の溶解除去に使用する溶剤で付与した樹脂が溶解しないことが必要であるが、得られた繊維シートの極細繊維束と樹脂との間に該一部成分が存在していた空間ができ相互の動きに自由度が増すため風合を柔軟にするのに好ましい方法である。

一方、バインダー樹脂を付与した後で高速流体流の処理を行なうことは、樹脂の付量が多いときは繊維が樹脂で束縛されているため枝分かれおよび交絡がほとんど行なわれず、好ましい方法とはいえない。しかる後、得られた繊維シートの極細繊維および/またはその束が交絡した表層部へ前記した銀面層用樹脂の溶液又は分散液をリバースロールコーティング、グラビアコーティング、ナイフコーティング、スリットコーティング、スプレーなどの方法で付与し、湿式又は乾式によって

凝固するかまたは固化させ、ロール面あるいはシート面に重ね合わせ加圧、必要に応じて加熱し、繊維と樹脂とを一体化せしめると同時に表面の平滑化を行なう。ここで、樹脂を付与する前に繊維シートにプレスなどの処理を行ない表面の平滑化することも好ましい方法である。このとき表面にシボ模様のあるエンボスロールあるいはシボ賦型シートを使用すると一体化、平滑化とシボ賦型が同時に行なえるため好ましい。さらに必要に応じて、仕上げ剤塗布、染色、揉みなどの処理を行なってもよい。

こうして得られた本発明の皮革様シート物は、しなやかな風合、なめらかな表面感触を有し、耐屈曲性、耐せん断疲労性、耐もみ性、耐傷性が良好なため衣料用の銀付人工皮革をはじめ、靴用甲皮、ハンドバッグ、カバン、ベルト、袋物、手袋ボールの表革など各種の用途に好ましく用いられる。

以下に示す実施例は、本発明をより明確にするためのものであって、本発明はこれに限定される

ものではない。実施例において、部および%とあるのは特に記載のないかぎり重量に関するものである。また平均交絡点間距離の値は100個の測定値の平均値とした。

実施例1

2-エチルヘキシルアクリレート20部、スチレン80部の割合で共重合させたビニール系ポリマ(以下AS樹脂という)を結合成分として60部、極細繊維成分としてナイロン6が40部からなる割合で1フィラメント中に16本の島成分を有し、さらにその島成分中に極細繊維成分が多数含まれる形態の特公昭47-37648号公報に示されたことき高分子相互配列体繊維の4.0デニール、51mmのステーブルを用いてカード・クロスラッパを通してウェブを形成し、しかる後フックの数が1個のニードルを用いてニードルパンチをして該高分子相互配列体繊維を結合させ不織布(A)をつくった。不織布(A)の目付は405g/m²、見掛密度は0.20g/cm³であった。

孔径0.1mmの孔が孔の中心間距離0.6mmの

ピッチで一列に並んだノズルから100kg/cm²の圧力をかけた水を、不織布(A)を移動させながら、その表面に高速で噴射接触させ同じ条件で合計5回および10回処理し、つぎに圧力を50kg/cm²に下げノズルを振動させながら同様の処理を5回処理のものおよび10回処理のものそれぞれに1回行ない不織布(B)および不織布(C)をつくった。得られた不織布(B)および不織布(C)は表層の高分子相互配列体繊維が極細繊維やその束に枝分かれしており、かつ相互に緻密に交絡した繊維構造を有するものであった。

つぎに不織布(A)、(B)および(C)がそれぞれに、ポリエチレンアジバートとポリブチレンアジバートとの混合ジオールとD、D'-ジフェニルメタンジイソシアネートのプレポリマーをエチレングリコールで鎖伸長して得られたポリウレタンの7%ジメチルホルムアミド(以下DMFという)溶液を含浸し表面に付着した液をスクレイパーで除去して水中へ導入して凝固した。しかる後80℃の熱水中で十分洗浄しDMFを除去した。乾燥

後トリクロルエチレン中につけ、浸漬、絞液をくり返し、AS樹脂をほぼ完全に抽出除去し、ついで乾燥を行なって残留トリクロルエチレンを蒸発除去した。不織布(B)および(C)から得られたシートは水流処理した側の面は凹凸の少ないきわめてスムーズな面であったが、不織布(A)から得られたシートの表面は枝分かれしてない極細繊維束にそった凹凸がみられ平滑性の悪いものであった。つぎに、これらのシートの表層部に、含浸に用いたポリウレタンと組成は同じであるが硬さをやや硬くしたポリウレタンの10%溶液に顔料を添加した溶液をグラビアコートで付与し、乾燥して凝固した後、加熱エンボスロールに通してプレスし皮革様シボ模様を型押しした。さらに常圧で液流染色機を用いて染色し、通常の方法で仕上げ加工を行なった。

不織布(B)および(C)から得られた皮革様シート物は、シボ模様にそったなめらかな表面を有し、柔軟で一体感のある風合のものであったが、不織布(A)から得られた皮革様シート物は、シボ模様

以外に血管が浮き出たような状態に極細繊維束にそった凹凸がみられ、また極細繊維束にそってところどころに染色のときに発生した亀裂がみられ極細繊維が露出していた。

これらの皮革様シート物に付与されているポリウレタンおよび仕上げ剤を溶剤で抽出除去し、銀面層表面の構成繊維の繊維交絡点間距離を測定した。不織布(A)を用いたものの平均繊維交絡点間距離は361μ、不織布(B)のものでは193μ、不織布(C)のものでは77μであった。

また、これらの皮革様シート物の耐屈曲性、耐せん断疲労性、耐傷性を測定した結果は表1に示したとおりであった。これから、不織布(B)、(C)を使用した本発明の皮革様シート物は不織布(A)を使用したものに比べ耐屈曲性、耐せん断疲労性、耐傷性のいずれもすぐれたものであることがわかった。

表 1

使用した 不 織 布	注(1) 耐屈曲性	注(2) 耐せん断疲労性	注(3) 耐傷性
(A)	2級	3級	1 回
(B)	4級	5級	4 回
(C)	5級	5級	4 回

注：測定法

(1) 耐屈曲性

JIS K 6545-1970に準じて銀面の損傷の程度を判定する。

(2) 耐せん断疲労性

幅3cmの短冊形試験片をつかみ間隔2cmのクランプに取り付け、つかみ間隔を変えないように片方のクランプを、伸張率が25%になる位置まで移動させ、これを250回/分の速さでくり返す。1万回後の銀面の損傷の程度を上記(1)の判定基準に基づい

て判定する。

(3) 耐傷性

クレメンス引掻試験機を用い、荷重500gを載せた直径1mmの針で銀面を引掻き銀面が掘り起された傷が発生するまでの引掻回数で耐傷性の程度を判定する。

実施例2

実施例1でつくった不織布(A)を95℃に加温したポリビニルアルコール(以下PVAという)の5%水溶液に浸漬しPVAの含浸と同時に不織布の収縮を行ない乾燥して水分を除去した後、トリクロルエチレン中につけ、浸漬、絞液をくり返しAS樹脂を抽出除去し乾燥した。得られた不織布は極細繊維が実質的に束のまま交絡した不織布であり、この両面に実施例1と同じノズルを用いて50kg/cm²の圧力をかけた水を高速で噴射させ、同じ条件でそれぞれの面に合計3回ずつの処理を行ないPVAの溶解と同時に枝分かれ、交絡を行った。それぞれ最後の1回はノズルを振動させながら処理し、PVAを除去後水を含んだ状態の

ままマングルを通してニップした後乾燥した。得られた不織布の表層はもとの極細繊維束が高度に枝羽かれており、かつ緻密に交絡した繊維構造を有するものであった。しかる後、片面をサンドペーパーで軽くバフイングし、もう一方の面の表層部にポリウレタン溶液をグラビアコートで付与した。それ以後は、実施例1と同じ方法で皮革様シート物を作った。

得られた皮革様シート物は、実質的に繊維の交絡だけで形態が固定されているにもかかわらず形態保持性が良好で、繊維構造が極めて天然皮革に類似しており、柔軟性にすぐれ充実感のある風合を有するものであった。また、折り曲げ端を指でつまんだとき、天然皮革における様な丸みのある感触、形状を示し、手で強く揉むと引張るとかしてみても亀裂や毛羽の発生はみられなかった。この皮革様シート物をコートに仕立ててみたところ、紙様の折れジワの発生がなくきわめて上品な外観を有するものであった。

この皮革様シート物の銀面層のポリウレタンお

よび仕上げ剤を溶剤で除去し構成繊維の平均繊維交絡点間距離を測定したところ13μであった。

実施例3

ポリスチレン95部とポリエチレングリコール5部の混合物を結合成分として45部、極細繊維成分としてポリエチレンテレフタレート55部なる割合で1フィラメント中に16本の極細繊維が含まれることとき形態の高分子相互配列体繊維の3.8デニール、51mmのものをを用いて実施例1と同様の方法で不織布をつくった。この不織布の目付は540g/m²、厚みは2.8mmであった。この不織布の片面に、実施例1と同じノズルを用いて70kg/cm²の圧力で噴射させた水の柱状流を接触させ、同じ条件で5回、圧力を30kg/cm²に下げて2回の処理を行なった。さらに95℃の熱水中に入れ収縮処理とマングルによるニップを行なった。得られた交絡不織布は、厚みが約1.8mmに減少し、水流処理した面から厚みの約1/4の層は該高分子相互配列体繊維から枝分かれした平均繊度約0.15デニールの極細繊維およびその束が主

体に緻密に密度高くしており、その表面は凹凸のきわめて少ないものであった。しかる後、実施例1と同じポリウレタンの濃度10%の含浸溶液を用い、同様に含浸、凝固、湯洗、乾燥を行なった。つぎにトリクロルエチレンを用いてポリスチレンとポリエチレングリコールの溶解除去を行ない、1.1mmにスライスした後水流処理した側の表層部にポリウレタンの溶液にカーボンブラックと染料を添加した塗料をグラビアコートで付与し、乾燥して固化させ、プレスして一体化して複合体を形成しシボ賦型を行なった。反体面はバフイングを行ない極細繊維を毛羽立たせ、ついで分散染料を用いて120℃高温染色を行ない通常の仕上げ加工を行なった。得られた皮革様シート物は、反撥性の少ない一体感のある風合のもので、片面は比較的毛足の長い極細繊維の毛羽を有し、もう一方の面は上品な外観の銀面を有するもので、天然の銀付皮革に極めて類似した構造のものであった。またこのものを靴の甲革として用いたところ、従来のものではつま先に“あらび”と称する凹凸の

発生がされられなかったが、本発明のものでは、こうした凹凸の発生はなくスムーズな表面を有する靴が得られた。また、この靴を着用したところ、従来のポリウレタン被膜を有するものに比べ極めて傷がつきにくいものであった。

この皮革様シート物の銀面層のポリウレタンおよび仕上げ剤を除去し構成繊維の平均繊維交絡点間距離を測定したところ98 μ であった。

実施例4

AS樹脂を結合成分として68部、極細繊維成分としてナイロン6が32部からなる割合で1フィラメント中に16本の島成分を有し、さらにその島成分中に極細繊維成分が多数含まれる形態の高分子相互配列体繊維の4.0デニール、5.1mmのステープルを用いてカード・クロスラッパを通してウェブを形成し、しかる後フックの数が1個のニードルを用いてニードルパンチをして該高分子相互配列体繊維を結合させ不織布をつくった。不織布の目付は200g/m²、見地密度は0.14g/cm²であった。

AS樹脂をほぼ完全に抽出除去し、ついで乾燥を行なって残留トリクロルエチレンを蒸発除去した。さらに常圧で液流染色機を用いて染色し、通常の方法で仕上げ加工を行ない、揉み機にかけて揉み処理を行なった。

得られた皮革様シート物は、細かいもみしわにそったなめらかな表面を有し、バインダー樹脂が無いにもかかわらず形態保持性が良好で対傷性が高く、極めて柔軟で一体感のある風合のものであった。しかも、目付が98g/m²、厚みは0.37mmと薄いためドレープ性にすぐれ、シャツやドレスにも展開できるものであった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は銀面層における構成繊維を表面側から観察したときの構成繊維の拡大模式図である。

孔径0.25mmの孔が孔の中心間距離1.0mmのピッチで一列に並んだノズルからノズルを揺動させながら100kg/cm²の圧力をかけた水を噴射させ、コンベアに乗せて移動中の不織布に衝突させた。

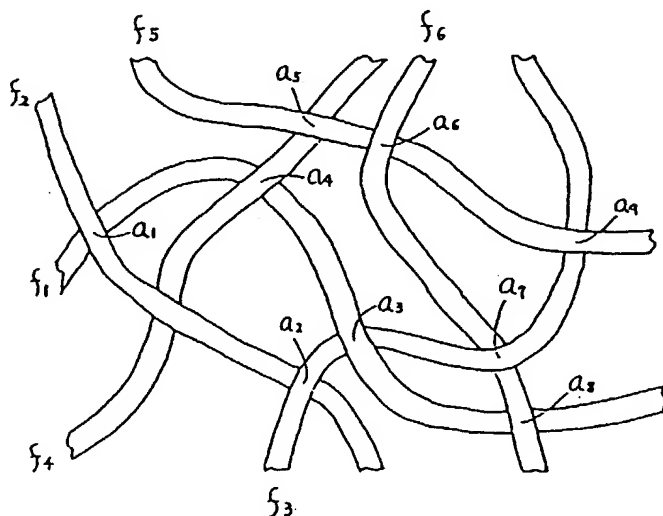
次に、不織布をひっくり返し、反対面(イ面)側から75kg/cm²、50kg/cm²、10kg/cm²の圧力でそれぞれ1回ずつ同様の処理を行なった。

得られた不織布は表層の高分子相互配列体繊維が極細繊維やその束に枝分かれしており、かつ相互に緻密に交絡した繊維構造を有するものであった。平均繊維交絡点間距離は85 μ であった。

その後85℃の熱水中に浸漬し、収縮とプレスを行ない、乾燥後再びプレスした。

しかる後、架橋型2液ポリウレタンの7%溶液をグラビアコートで付与し、不織布イ面側の表層部に付与し、乾燥して凝固した後、加熱ロールに通して繊維を一体化して複合体を形成せしめると同時に表面の平滑化を行なった。次いで、トリクロルエチレン中につけ、浸漬、絞液をくり返し、

※1図



特許出願人

東レ株式会社